

0/508971

PCT/JP 03/03662

日本国特許
JAPAN PATENT OFFICERec'd PCT/JP 24 SEP 2004
25.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 3月26日

REC'D 16 MAY 2003

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

特願2002-085279

[ST.10/C]:

[JP 2002-085279]

出願人
Applicant(s):

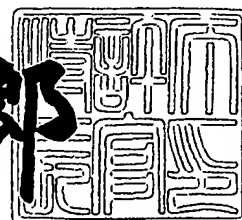
松下電器産業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3031304

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033740098

【提出日】 平成14年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/86

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 吉田 昭彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 堀 喜博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 内田 誠

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 安本 栄一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 武部 安男

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 古佐小 慎也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 菅原 靖

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 森田 純司

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

特 2 0 0 2 - 0 8 5 2 7 9

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極用基材と電極およびこれを用いた燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 本の撚りが掛かった繊維を複数本束ねたものを 1 束または 2 束にし、さらにこの束に撚りを掛けた経糸と緯糸とで平織した織布からなる基材であって、前記経糸と前記緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔 X と組織点の厚み Y が $1.4 \leq X/Y \leq 3.5$ を満たすことを特徴とする電極用基材。

【請求項 2】 経糸の高さ A 、幅 B と緯糸の高さ C 、幅 D が $0.1 < A/B \leq 0.4$ かつ $0.1 < C/D \leq 0.4$ を満たすことを特徴とする請求項 1 記載の電極用基材。

【請求項 3】 組織点の隣り合う間隔 X と経糸の幅 B および緯糸の幅 D が $1.1 \leq X/B < 3.0$ かつ $1.1 \leq X/D < 3.0$ を満たすことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電極用基材。

【請求項 4】 連続した経糸に垂直に配置される緯糸の高さ C 、幅 D が $0.1 < C/D \leq 0.3$ を満たすことを特徴とする請求項 1 から 3 記載の電極用基材。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 記載の繊維がポリアクリルニトリル系炭素繊維から成ることを特徴とする電極用基材。

【請求項 6】 請求項 1 から 5 記載の電極用基材が撥水性樹脂により表面処理を施されたことを特徴とする電極用基材。

【請求項 7】 請求項 1 から 6 記載の電極用基材の片側表面に、炭素微粉末と撥水性樹脂からなる撥水層を形成してなる電極において、撥水層の厚み t_h が $1 \mu m \leq t_h \leq 50 \mu m$ の関係を満たすことを特徴とする電極。

【請求項 8】 高分子電解質膜の両面に貴金属を主成分とした触媒層を配置し、そのさらに両面に織布からなるガス拡散電極を配置した燃料電池において、前記高分子電解質膜の厚み t_k が $9 \mu m \leq t_k \leq 50 \mu m$ の条件を満たし、かつ、前記ガス拡散電極が請求項 1 から 7 のいずれかを満たす電極用基材または電極を用いたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 9】 高分子電解質膜の両面に貴金属を主成分とした触媒層を配置し、そのさらに両面に織布からなるガス拡散電極を配置した燃料電池において、前

記触媒層の厚み t_s が $1\ \mu\text{m} \leq t_s \leq 30\ \mu\text{m}$ の条件を満たし、かつ、前記ガス拡散電極が請求項 1 から 8 のいずれかを満たす電極用基材または電極を用いたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 10】 高分子電解質膜の両面に貴金属を主成分とした触媒層を配置し、そのさらに両面に織布からなるガス拡散電極を配置し、その両面からセパレータ板により締結されてなる燃料電池において、電極基材に実際に掛かっている締結圧力 P が $1\ \text{kgf}/\text{cm}^2 \leq P \leq 20\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ を満たすことを特徴とする請求項 1 から 9 記載の燃料電池。

【請求項 11】 高分子電解質膜の両面に貴金属を主成分とした触媒層を配置し、そのさらに両面に織布からなるガス拡散電極を配置し、その両面からセパレータ板により締結され複数枚積層してなる燃料電池スタックで、かつ、この運転方法が起動停止を頻繁に行い、固体高分子電解質膜が水分飽和状態と乾燥状態を繰り返して使用されることを特徴とした請求項 1 から 10 に記載の基材または電極または燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料として純水素、あるいはメタノールまたは化石燃料からの改質水素、もしくはメタノール、エタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料を直接使い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池の電極基材に関するものであり、とくに固体高分子電解質膜を用いた燃料電池の電極基材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般的に高分子電解質形燃料電池の電極は、高分子電解質膜を中心としてその外側両面に触媒層を持ち、さらにその触媒層の外面にガス拡散電極をもち、さらにその外側両面からガス流路を備えたセパレータにより挟持され、ガスのリークが無いようシール材と共にある程度の圧力により締結されて構成される。この中でガス拡散電極は、主に次の三つの機能を持つ。その第一はガス拡散電極のさらに外面に形成されたガス流路から触媒層中の触媒へ均一に燃料ガスもしくは酸化

剤ガスなどの反応ガスを供給するために反応ガスを拡散する機能であり、第二は、触媒層で反応により生成した水を速やかにガス流路に排出する機能、第三は、反応に必要なもしくは生成される電子を導電する機能である。

【 0 0 0 3 】

従って、それぞれ高い反応ガス透過性と水排出透過性、電子導電性が必要となる。従来の一般的な技術として、ガス透過能は、ガス拡散電極基材を多孔質構造とすること。水排出透過能は、フッ素樹脂で代表とされる撥水性の高分子などを層中に分散し水の詰まり（フラッディング）を抑制すること。電子導電性は、カーボン繊維や金属繊維、炭素微粉末などの電子導電性材料でガス拡散電極を構成することが行われてきた。現在、ガス拡散電極は主に3種類のものが使用されている。1つはカーボンペーパーと呼ばれるもの。2つ目はカーボンクロス（織布）と呼ばれるもの。3つ目はカーボンフェルト（不織布）と呼ばれるものである。

【 0 0 0 4 】

カーボンペーパーは板状の炭素繊維であり、適度な硬度を持つため、ある程度の圧力により締結されて使用される燃料電池のセパレータ流路への基材のたれ込みが無く圧力損失の少なさから設計が容易とされ採用されていた。しかし、炭素繊維がランダムに配交されているため、気孔率の制御が難しくフラッディング（ガス拡散電極基材中での水溜り）が起こりやすい。また、板状であるため巻物としての連続生産が困難であることから、製造コストを抑えることが課題である。

【 0 0 0 5 】

カーボンクロスは繊維が一定方向に配列されているため、気孔率の制御が比較的容易に行えるため、高加湿運転でのフラッディングを引き起こしにくいことが特徴である。また、織布であることから柔軟性があり連続ものとして生産が可能であるため製造コストの点でも有利である。カーボンフェルトは製造コストが最も低く抑えられることが明らかであるため将来が有望視されているが、現時点では信頼性に課題があり、開発を急いでいるのが現状である。これらの点から、現時点ではカーボンクロスが信頼性、量産性および高加湿運転性能の点で優位である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

燃料電池用ガス拡散電極基材としてカーボクロスを用いて開発を実施しているが、上述の通りメリットもあるがデメリットも大きい。カーボクロスは織物であるため面内での厚みの凹凸は避けられず、高性能化のために薄膜化を目指す高分子形燃料電池では特に炭素繊維が膜へ突き刺さることによる微小ショートが発生し、電圧の低下を招いている。また、燃料電池ではこの微小ショートにより電極内で水素と酸素の反応により燃焼反応が起こり高分子膜の劣化による信頼性の低下も引き起こしている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明はこれら上記従来の課題を解決するもので、1本の撚りが掛かった繊維を複数本束ねたものを1束または2束にし、さらにこの束に撚りを掛けた経糸および緯糸で平織りされた織布からなる基材を用いた燃料電池において、経糸と緯糸の太さおよび撚り強さを最適化すること、電極基材表面の凹凸を極力低減させ、薄膜から構成される高分子電解質膜または電極への炭素繊維の突き刺さりによる微小ショートを抑制し、信頼性の高い燃料電池を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の請求項1に記載の発明は、1本の撚りが掛かった繊維を複数本束ねたものを1束または2束にし、さらにこの束に撚りを掛けた経糸および緯糸で平織りされた織布からなる基材において、経糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔 X と組織点の厚み Y が $1.4 \leq X/Y \leq 5.0$ を満たすことを特徴とする基材であり、組織点の厚み Y よりも組織点の隣り合う間隔 X を大きくすることで、基材表面の凹凸を低減させる効果を得る。また、 Y に対し X を大きく取りすぎると、集電体としての基材の導電性が低下するため電圧低下を招き好ましくない。そのため、組織点の隣り合う間隔 X と組織点の厚み Y が $1.4 \leq X/Y \leq 3.5$ を満たすことで、高性能でかつ信頼性の高い基材を提供するという作用を有する。

【0009】

請求項 2 に記載の発明は、1 本の撚りが掛かった繊維を複数本束ねたものを 1 束または 2 束にし、さらにこの束に撚りを掛けた経糸および緯糸で平織りされた織布からなる基材において、経糸の高さ A、幅 B と緯糸の高さ C、幅 D が $0.1 < A/B \leq 0.4$ かつ $0.1 < C/D \leq 0.4$ を満たし、かつ、組織点の隣り合う間隔 X と組織点の厚み Y が $1.4 \leq X/Y \leq 3.5$ を満たす基材であり、経糸および緯糸が面方向に広い楕円であるため、基材表面の凹凸を低減させる効果が高い。そのため、高分子電解質膜への繊維の突き刺さりを抑制でき、高性能な、信頼性の高い基材を提供するという作用を有する。

【 0 0 1 0 】

請求項 3 に記載の発明は、1 本の撚りが掛かった繊維を複数本束ねたものを 1 束または 2 束にし、さらにこの束に撚りを掛けた経糸および緯糸で平織りされた織布からなる基材において、組織点の隣り合う間隔 X と経糸の幅 B および緯糸の幅 D が $1.1 < X/B < 3.0$ かつ $1.1 < X/D < 3.0$ を満たし、かつ、経糸の高さ A、幅 B と緯糸の高さ C、幅 D が $0.1 < A/B \leq 0.4$ かつ $0.1 < C/D \leq 0.4$ を満たし、さらに、組織点の隣り合う間隔 X と組織点の厚み Y が $1.4 \leq X/Y \leq 3.5$ を満たす基材であり、基材表面の凹凸を低減させる効果が極めて高い。そのため、高分子電解質膜への繊維の突き刺さりを抑制でき、高性能な、信頼性の高い基材を提供するという作用を有する。

【 0 0 1 1 】

請求項 4 に記載の発明は 1 本の撚りが掛かった繊維を複数本束ねたものを 1 束または 2 束にし、さらにこの束に撚りを掛けた経糸および緯糸で平織りされた織布からなる連続した基材において、連続した経糸に垂直に配置される緯糸の高さ C、幅 D が $0.1 < C/D \leq 0.3$ を満たすことを特徴とするものであり、連続したフープ状クロスにおいて、強度が要求される経糸に対し、強度をあまり要求されない緯糸の織りを粗くすることで、基材全体としての表面凹凸を低減させ、高分子電解質膜への繊維の突き刺さりを抑制でき、高性能な、信頼性の高い基材を提供するという作用を有する。

【 0 0 1 2 】

請求項 5 に記載の発明は、上述の繊維が P A N 系炭素繊維から成ることを特徴

とするものである。燃料電池用ガス拡散電極基材は強酸に長期に渡りさらされることから、高い耐食性が必要であり炭素繊維が選択されていることが主流である。その中でも、強度およびコストの点からPAN系炭素繊維を用いることが高性能な、信頼性の高い基材を提供することが可能となる。

【0013】

請求項6に記載の発明は、請求項1から5記載の基材が撥水性樹脂により表面処理を施されたことを特徴とする基材であり、繊維の束および織り方等を凹凸の極力少なくなるよう調整したものの表面へ撥水性樹脂をコーティングしてあげることで、固体高分子電解質膜への繊維の突き刺しをさらに低減することが可能となる。撥水性樹脂により繊維の表面処理を行う方法としては、撥水性樹脂溶液に基材を浸漬、乾燥させる。次いで不純物を取り除く効果と撥水性樹脂の化学結合力を高めるため、または、メルティングによる固着力の強化のため、高温で焼成させる。この際、撥水性樹脂を直接塗布または接合させることも可能である。しかし、基材上に付着している短繊維を取り除くための洗浄工程を排除する効果がある、撥水性樹脂溶液に浸漬させる方法が好ましい。

【0014】

請求項7に記載の発明は、請求項1から6記載の基材の片側表面に、炭素微粉末と撥水性樹脂からなる撥水層を形成してなる電極において、撥水層の厚み t_h が $1\mu m \leq t_h \leq 50\mu m$ の関係を満たすことを特徴とする電極であり、基材の表面に導電性であり、かつ、撥水性を保持した層を設けることで、固体高分子電解質膜と電極を接合した際の固体高分子電解質膜と基材との距離を遠ざける効果と電極表面に繊維が現れないために、高分子電解質膜への繊維の突き刺しを抑制でき、高性能な、信頼性の高い基材を提供するという作用を有する。撥水層の厚みは微小ショート低減の目的では厚ければ厚いほど効果があるが、厚すぎると、抵抗が増大するため性能の低下を招くため、 $50\mu m$ 以下であることが重要である。好ましくは $20\mu m$ から $30\mu m$ の間で制御することが望まれる。

【0015】

請求項8に記載の発明は、固体高分子電解質膜の両面に貴金属を主成分とした触媒層を配置し、そのさらに両面に織布からなるガス拡散電極を配置した燃料電

池において、前記固体高分子電解質膜の厚み t_k が $9 \mu m \leq t_k \leq 50 \mu m$ の条件を満たし、かつ、前記ガス拡散電極が請求項 1 から 7 のいずれかを満たす基材または電極を用いたことを特徴とする燃料電池であり、固体高分子電解質膜と電極を接合した際の正極側の基材と負極側の基材の距離を遠ざける効果から微小ショートによる性能の低下を抑制でき、信頼性の高い基材を提するという作用を有する。

【 0 0 1 6 】

請求項 9 に記載の発明は、固体高分子電解質膜の両面に貴金属を主成分とした触媒層を配置し、そのさらに両面に織布からなるガス拡散電極を配置した燃料電池において、前記触媒層の厚み t_s が $1 \mu m \leq t_s \leq 30 \mu m$ の条件を満たし、かつ、前記ガス拡散電極が請求項 1 から 8 のいずれかを満たす基材または電極を用いたことを特徴とする燃料電池であり、固体高分子電解質膜と電極を接合した際の固体高分子電解質膜と基材との距離を遠ざける効果を有し、高分子電解質膜への繊維の突き刺さりを抑制でき、高性能な、信頼性の高い基材を提供するという作用を有する。

【 0 0 1 7 】

請求項 10 に記載の発明は、固体高分子電解質膜の両面に貴金属を主成分とした触媒層を配置し、そのさらに両面に織布からなるガス拡散電極を配置し、その両面からセパレータ板により締結されてなる燃料電池において、電極基材に実際に掛かっている締結圧力 P が $1 \text{ kg f / cm}^2 \leq P \leq 20 \text{ kg f / cm}^2$ を満たすことを特徴とする請求項 1 から 9 記載の燃料電池であり、締結圧力を抑えることで、ガス拡散電極基材の繊維が高分子電解質膜へ突き刺さることを抑え、また、接触抵抗値が上昇しない程度で電極を締結することで、高性能な、信頼性の高い燃料電池を提供するという作用を有する。

【 0 0 1 8 】

請求項 11 に記載の発明は、固体高分子電解質膜の両面に貴金属を主成分とした触媒層を配置し、そのさらに両面に織布からなるガス拡散電極を配置し、その両面からセパレータ板により締結され複数枚積層してなる燃料電池スタックで、かつ、この運転方法が起動停止を頻繁に行い、固体高分子電解質膜が水分飽和状

態と乾燥状態を繰り返して使用されることを特徴とした請求項1から10に記載の基材または電極または燃料電池であり、燃料電池の運転方法が、起動と停止を繰り返す場合、高分子電解質膜は湿潤と乾燥を繰り返すこととなり、それに伴う高分子電解質膜の厚み方向への膨張収縮により、次第に電極基材の繊維が徐々に高分子電解質膜へ突き刺さる可能性が上昇する。このため、高分子電解質膜への繊維の突き刺さりを防ぐ様対策が打たれている請求項1から10の取り組みをされた基材または電極を用いて燃料電池を運転することにより、高分子電解質膜への繊維の突き刺しを低減し、信頼性の高い燃料電池を提供するという作用を有する。

【0019】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0020】

ガス拡散電極に求められる機能は、セパレータに施されたガス流路を通じて供給される燃料または反応ガスを触媒電極全面に汲まなく供給することである。セパレータには供給から出口へ複数本の溝が掘られていてそこを燃料または反応ガスが流れる仕組みになっている。また、溝を作るためのリブでガス拡散電極はセパレータと接し、ここから集電されている。すなわち、ガス拡散電極はセパレータに形成された溝に沿って流れている燃料または反応ガスの流れは損なわず、かつ、セパレータのリブと接触している、ガス流路と接していない触媒層部分へ燃料または反応ガスを拡散することが求められる。従って、ガス拡散電極の面方向のガス拡散性と面方向と垂直方向へのガス拡散性とのバランスも重要である。また、リブと接触しているガス拡散電極基材の表面積は大きければ大きいほど接触抵抗が低減できることにより発電に有利であるためカーボンクロスの織りは緩いほど締結した場合の柔軟性に富み好ましい。さらに、繊維の束も緩い撚りを掛けることが、柔軟性の点で有効である。また、繊維の束は多ければ多いほどカーボンクロスの厚みが増すため、本来セパレータの溝に従って流れる燃料または反応ガスが、ガス拡散電極内を多く流れてしまい、電極の隅々まで溝を張り巡らしているセパレータの効果が失われる場合がある。そのため、繊維の束、撚りの強さおよび織りは、量産時の引張強度が確保できる程度の強度があれば少なく緩

くする方が好ましい。また、ガス拡散電極内で面方向に燃料または反応ガスが流れるよりも、セパレータの流路に沿って燃料または反応ガスが流れる方が電極全面に理想的に燃料または反応ガスが送れることより、好ましい。従って、ガス拡散電極内の面方向にはある程度の燃料または反応ガスが流れる程度に薄いほうが好ましく、カーボンの繊維径は小さい方が好ましい。使用される炭素繊維としてはPAN系、ピッチ系、フェノール系、レーヨン系、が考えられる。ピッチ系は導電性が高いため集電体としての効果は高い期待が持てるが、剛性が高く固体高分子電解質膜への繊維の突き刺さりを抑えることが非常に困難である。また、フェノール系はアモルファスになりやすく焼成時の生産性が悪く製造コストが高くなることが懸念される。レーヨンは強度が弱く耐久性に問題がある。織布として扱うには樹脂添加により補強するが必要であり、この樹脂の影響により、電気抵抗値が他と比較して大きい傾向にあり問題である。逆にPAN系炭素繊維は強度が高く、ピッチ系と比較し剛性が低い。さらに、不純物が少ないため導電性も高い。このような点から、繊維はPAN系炭素繊維であることが必要である。また、この際使用する繊維を炭素化する際、焼成温度が1000℃以上であることが低抵抗化の点で好ましい。さらには1500℃以上で黒鉛化された炭素繊維であることがさらに好ましい。

【0021】

これらの取り組みは、高分子膜への炭素繊維の突き刺さりによる微小ショートを抑制するものであり、高分子膜の厚みは薄ければ薄いほどその効果は高く、特に、高分子膜の厚みは30 μm 以下のものに非常に効果がある。また、高分子膜の厚みと同様に触媒層の厚みによる影響も大きく、特に厚みによる抵抗成分でのロスを抑えるための近年薄膜化された触媒層で効果が大きく現れる。さらに、微小ショート対策としてはガス拡散電極基材上に撥水層を設けることが好ましく、炭素繊維がガス拡散電極表面から見えない程度に設けることが好ましい。しかし、この厚みが厚すぎると、ガス拡散性の低下や、抵抗値増大による電圧低下を引き起こすため、厚すぎるのも問題である。そのため、撥水層の厚みは基材上に形成された厚みが1 μm 以上50 μm 以下であることが好ましい。

【0022】

以上の点から本発明を用いることによって、高性能で信頼性の高い基材を提供することができる。さらに詳しくは実施例において具体的に説明する。

【 0 0 2 3 】

【実施例】

(実施例 1)

例えば、太さ約 $7\mu\text{m}$ のポリアクリルニトリル繊維を約 100 本撚り合わせて束を作製し、さらにこれを 2 束用いてさらに撚りを掛けた経糸および緯糸を用いて織布を作製した。次いでこれを窒素雰囲気下 1500°C で 6 時間加熱し、黒鉛化させ基材 1 を作製した。この際、得られたカーボンの組織点の間隔 X は約 $600\mu\text{m}$ であり、厚み Y は約 $280\mu\text{m}$ であった。また、経糸および緯糸の高さ A および C は約 $140\mu\text{m}$ 、幅 B および D は約 $450\mu\text{m}$ であった。次いで、例えば、ダイキン工業製 FEP ディスパージョン（商品名 ND-1）と水が重量比で 1 : 10 となるように作製した FEP ディスパージョンの希釈溶液に基材 1 を 1 分間含浸させ、約 60°C で 30 分乾燥させ、さらにその後約 280°C で 1 時間焼成し、基材 1 の表面に撥水性樹脂による表面処理を施した基材 2 を得た。撥水処理に使用した残りの FEP ディスパージョン希釈溶液中には、カーボンクロス繊維が確認でき、織布から切断された炭素繊維が洗浄されていることも確認できた。

【 0 0 2 4 】

次に、得られた基材 2 の片側表面に、例えば、アセチレンブラックと PTFE とが重量比で 5 : 1 になるよう水溶媒の分散液を作製し、ドクターブレードを用いて分散液を塗工した後、約 60°C で 1 時間乾燥させ、さらに約 300°C で 15 分焼成し、電極 3 を作製した。この際、出来上がったガス拡散電極基材上に形成された撥水層の厚み t_h は約 $30\mu\text{m}$ であった。次に、例えば、米国デュボン社製 Nafion 111 膜の両面にライオン社製の炭素微粉末ケッチェンブラック EC100 重量%上に白金触媒を 100 重量%担持した触媒を Nafion 膜と同じ高分子であるパーフルオロスルホン酸樹脂を 100 重量%混合し、成形した触媒層を 120°C の熱溶着により接合し、さらにこの両側から先に作製した電極 3 を用いて撥水層が触媒層と接するように接合し、燃料電池 4 を作製した。この

際使用した固体高分子電解質膜の厚み t_k は約 $25 \mu m$ 、作製した触媒層の厚み t_s は約 $20 \mu m$ であった。最後に、上述の通り作製した燃料電池 4 を、この両面から、例えば、燃料電池と接する面に複数本の溝を備えたカーボンセパレータで挟み込み、電極基材をこのセパレータに形成されたリブ（凸）面で $10 kgf/cm^2$ の圧力 P になるように締結し、燃料電池 5 を作製した。

【0025】

（実施例 2）

例えば、太さ約 $15 \mu m$ のポリアクリルニトリル繊維を約 100 本撚り合わせて束を作製し、さらにこれを 2 束用いてさらに撚りを掛けた経糸と太さ約 $15 \mu m$ のポリアクリルニトリル繊維を約 100 本撚り合わせて束にした緯糸を用いて織布を作製した。次いでこれを窒素雰囲気下 $1500^\circ C$ で 6 時間加熱し、黒鉛化させ基材 6 を作製した。この際、得られたカーボンクロス組織点の間隔 X は $500 \mu m$ であり、組織点の厚み Y は $250 \mu m$ であった。

【0026】

また、経糸の高さ A は約 $140 \mu m$ 、幅 B は約 $110 \mu m$ 、緯糸の高さ C は約 $110 \mu m$ 、幅 D は約 $450 \mu m$ であった。次いで、実施例 1 と同様の作成方法で、撥水性樹脂による表面処理を施した基材 7、基材 7 の片側表面に撥水層を設けた電極 8、高分子電解質膜の両面に触媒層を配置し、さらにその外側両面に撥水層が触媒層と接するよう電極 8 を配置させた燃料電池 9 および、燃料電池 9 のさらに外側両面からセパレータで締結された燃料電池 10 を得た。出来上がったガス拡散電極基材上に形成された撥水層の厚み t_h は約 $30 \mu m$ 、使用した固体高分子電解質膜の厚み t_k は約 $25 \mu m$ 、触媒層の厚み t_s は約 $20 \mu m$ であった。また、セパレータに形成されたリブ（凸）面から電極にかかる圧力 P は $10 kgf/cm^2$ とした。

【0027】

（実施例 3）

例えば、実施例 2 で作製した基材 6 の片側表面に、例えば、アセチレンブラックと PTFE とが重量比で 5 : 1 になるよう水溶媒の分散液を作製し、ドクターブレードを用いて分散液を塗工した後、約 $60^\circ C$ で 1 時間乾燥させ、さらに約 3

0 0 ° C で 1 5 分 焼 成 し、電 極 1 1 を 作 製 し た。こ の 際、出 来 上 が っ た ガ ス 拡 散 電 極 基 材 上 に 形 成 さ れ た 撥 水 層 の 厚 み t_h は 約 $30\ \mu m$ で あ っ た。次 に、例 え ば、米 国 デ ュ ボ ン 社 製 N a f i o n 1 1 1 膜 の 両 面 に ラ イ オ ン 社 製 の 炭 素 微 粉 末 ケ ッ チ ン ブ ラ ッ ク E C 1 0 0 重 量 % 上 に 白 金 触 媒 を 1 0 0 重 量 % 担 持 し た 触 媒 を N a f i o n 膜 と 同 じ 高 分 子 で あ る パ ー フ ル オ ロ ス ル ホ ン 酸 樹 脂 を 1 0 0 重 量 % 混 合 し、成 形 し た 触 媒 層 を 1 2 0 ° C の 熱 溶 着 に よ り 接 合 し、さ ら に こ の 両 側 か ら 電 極 1 1 を 用 い て 撥 水 層 が 触 媒 層 と 接 す る よ う に 接 合 し、燃 料 電 池 1 2 を 作 製 し た。

【 0 0 2 8 】

こ の 際 使 用 し た 固 体 高 分 子 電 解 質 膜 の 厚 み t_k は 約 $25\ \mu m$ 、作 製 し た 触 媒 層 の 厚 み t_s は 約 $20\ \mu m$ で あ っ た。最 後 に、上 述 の 通 り 作 製 し た 燃 料 電 池 1 2 を、こ の 両 面 か ら、例 え ば、燃 料 電 池 と 接 す る 面 に 複 数 本 の 溝 を 備 え た カ ー ボ ン セ パ レ ー タ で 挟 み 込 み、電 極 基 材 を こ の セ パ レ ー タ に 形 成 さ れ た リ ブ (凸) 面 で $10\ kgf/cm^2$ の 圧 力 F に な る よ う に 締 結 し、燃 料 電 池 1 3 を 作 製 し た。

【 0 0 2 9 】

(比 較 例 1)

例 え ば、太 さ 約 $10\ \mu m$ の ポ リ ア ク リ ル ニ ト リ ル 繊 維 を 約 1 5 0 本 撚 り 合 わ せ て 束 を 作 製 し、さ ら に こ れ を 2 束 用 い て さ ら に 撚 り を 掛 け た 経 糸 お よ び 緯 糸 を 用 い て 織 布 を 作 製 し た。こ の 際、撚 り お よ び 織 り の 強 さ は 実 施 例 1 お よ び 2 よ り も 明 ら か に 強 く す る こ と で、緻 密 に 織 っ た 織 布 を 作 製 し た。次 い で こ れ を 窒 素 雰 囲 気 下 $1500^\circ C$ で 6 時 間 加 熱 し、黒 鉛 化 さ せ 基 材 1 4 を 作 製 し た。こ の 際、得 ら れ た カ ー ボ ン ク ロ ス の 組 織 点 の 間 隔 X は 約 $400\ \mu m$ で あ り、厚 み Y は 約 $320\ \mu m$ で あ っ た。ま た、経 糸 お よ び 緯 糸 の 高 さ A お よ び C は 約 $160\ \mu m$ 、幅 B お よ び D は 約 $380\ \mu m$ で あ っ た。次 い で、実 施 例 1 と 同 様 の 作 成 方 法 で、撥 水 性 樹 脂 に よ る 表 面 処 理 を 施 し た 基 材 1 5、基 材 1 5 の 片 側 表 面 に 撥 水 層 を 設 け た 電 極 1 6、高 分 子 電 解 質 膜 の 両 面 に 触 媒 層 を 配 置 し、さ ら に そ の 外 側 両 面 に 撥 水 層 が 触 媒 層 と 接 す る よ う 電 極 1 6 を 配 置 さ せ た 燃 料 電 池 1 7 お よ び、燃 料 電 池 1 7 の さ ら に 外 側 両 面 か ら セ パ レ ー タ で 締 結 さ れ た 燃 料 電 池 1 8 を 得 た。出 来 上 が っ た ガ ス 拡 散 電 極 基 材 上 に 形 成 さ れ た 撥 水 層 の 厚 み t_h は 約 $30\ \mu m$ 、使 用 し た 固

体高分子電解質膜の厚み t_k は約 $25 \mu m$ 、触媒層の厚み t_s は約 $20 \mu m$ であった。また、セパレータに形成されたリブ（凸）面から電極にかかる圧力 P は $10 kgf/cm^2$ とした。

【 0 0 3 0 】

（比較例 2）

例えば、実施例 2 で作製した基材 2 の片側表面に、例えば、アセチレンブラックと P T F E とが重量比で 1 0 : 1 になるよう水溶媒の分散液を作製し、ドクターブレードを用いて分散液を塗工した後、約 $60^\circ C$ で 1 時間乾燥させた。次いでこの後、さらに約 $300^\circ C$ で 1 5 分焼成し、電極 1 9 を作製した。この際、出来上がったガス拡散電極基材上に形成された撥水層の厚み t_h は約 $60 \mu m$ であった。次いで、例えば、実施例 1 と同様の作成方法で、高分子電解質膜の両面に触媒層を配置し、さらにその外側両面に撥水層が触媒層と接するよう電極 1 9 を配置させた燃料電池 2 0、および、燃料電池 2 0 のさらに外側両面からセパレータで締結された燃料電池 2 1 を得た。この際、使用した固体高分子電解質膜の厚み t_k は約 $25 \mu m$ 、作製した触媒層の厚み t_s は約 $20 \mu m$ であった。また、セパレータに形成されたリブ（凸）面から電極にかかる圧力 P は $10 kgf/cm^2$ になるようにした。

【 0 0 3 1 】

（比較例 3）

例えば、米国デュポン社製 N a f i o n 1 1 1 膜の両面にライオン社製の炭素微粉末ケッチェンブラック E C 1 0 0 重量%上に白金触媒を 5 0 重量%担持した触媒を N a f i o n 膜と同じ高分子であるパーフルオロスルホン酸樹脂を 1 0 0 重量%混合し、成形した触媒層を $120^\circ C$ の熱溶着により接合し、さらにこの両側から実施例 3 で作製した電極 1 1 を用いて撥水層が触媒層と接するように接合し、燃料電池 2 2 を作製した。この際使用した固体高分子電解質膜の厚み t_k は約 $25 \mu m$ 、作製した触媒層の厚み t_s は約 $40 \mu m$ であった。次いで、この燃料電池 2 2 の両面から、例えば、燃料電池と接する面に複数本の溝を備えたカーボンセパレータで挟み込み、電極基材をこのセパレータに形成されたリブ（凸）面で $10 kgf/cm^2$ の圧力 P になるように締結し、燃料電池 2 3 を作製した。

【 0 0 3 2 】

(比較例 4)

例えば、米国デュポン社製 N a f i o n 1 1 2 膜の両面にライオン社製の炭素微粉末ケッチェンブラック E C 1 0 0 重量%上に白金触媒を 1 0 0 重量%担持した触媒を N a f i o n 膜と同じ高分子であるパーフルオロスルホン酸樹脂を 1 0 0 重量%混合し、成形した触媒層を 1 2 0 ℃の熱溶着により接合し、さらにこの両側から実施例 3 で作製した電極 1 1 を用いて撥水層が触媒層と接するように接合し、燃料電池 2 4 を作製した。この際使用した固体高分子電解質膜の厚み t_k は約 $53\ \mu\text{m}$ 、作製した触媒層の厚み t_s は約 $20\ \mu\text{m}$ であった。次いで、この燃料電池 2 4 の両面から、例えば、燃料電池と接する面に複数本の溝を備えたカーボンセパレータで挟み込み、電極基材をこのセパレータに形成されたリブ（凸）面で $10\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力 P になるように締結し、燃料電池 2 5 を作製した。

【 0 0 3 3 】

(比較例 5)

例えば、実施例 3 で作製した燃料電池 1 2 を用いて、この両面から、例えば、燃料電池と接する面に複数本の溝を備えたカーボンセパレータで挟み込み、電極基材をこのセパレータに形成されたリブ（凸）面で $25\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力 P になるように締結し、燃料電池 2 6 を作製した。

【 0 0 3 4 】

以上のとおり作製した実施例 1 から 3 および比較例 1 から 5 の基材、電極および燃料電池を用いて微小ショート確認試験および信頼性評価試験を行った。

【 0 0 3 5 】

微小ショート確認試験は、基材 1、2、6、7、14、および 15 と電極 3、8、11、16 および 19 については、実施例および比較例で用いた N a f i o n 1 1 1 膜を挟持させるよう厚み約 $25\ \mu\text{m}$ の固体高分子電解質膜の両面から挟み込み、さらにその外面から金属板で面圧が $10\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ になるよう加圧し、この両端に $200\ \text{mV}$ の電圧を印加し、抵抗値として算出した。また、燃料

電池 4、9、12、17、20、22 および 24 については、この外側両面から、表面に金メッキを施した金属板で面圧が 10 kgf/cm^2 になるよう挟み込み、加圧し、この両端に 200 mV の電圧を印加し、抵抗値として算出した。また、燃料電池 5、10、13、18、21、23、25 および 26 については外面に配置してあるセパレータに直接 200 mV の電圧を印加し、抵抗値として算出した。抵抗値算出は、電圧印加から 5 分後の電流値を読み取り、抵抗値 $[\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2] = \text{電圧値} / \text{電流値} \times \text{測定サンプル面積の計算式}$ に基づいた。

【 0 0 3 6 】

表 1 に本発明の実施例 1 から 3 および比較例 1 から 5 で作製した基材、電極および燃料電池の抵抗値測定結果を一覧で示す。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

	名称	使用 基材	撥水 処理	撥水層 厚み	高分子 膜厚み	触媒層 厚み	締結 圧力	抵抗値 [k Ω · cm ²]
実施例1	基材1	基材1	無し	—	—	—	—	10
	基材2	基材1	有り	—	—	—	—	12
	電極3	基材1	有り	30 μ m	—	—	—	16
	燃料電池4	基材1	有り	30 μ m	25 μ m	20 μ m	—	18
	燃料電池5	基材1	有り	30 μ m	25 μ m	20 μ m	10 kgf/cm ²	18
実施例2	基材6	基材6	無し	—	—	—	—	12
	基材7	基材6	有り	—	—	—	—	14
	電極8	基材6	有り	30 μ m	—	—	—	18
	燃料電池9	基材6	有り	30 μ m	25 μ m	20 μ m	—	20
	燃料電池10	基材6	有り	30 μ m	25 μ m	20 μ m	10 kgf/cm ²	20
実施例3	電極11	基材6	無し	30 μ m	—	—	—	13
	燃料電池12	基材6	無し	30 μ m	25 μ m	20 μ m	—	15
	燃料電池13	基材6	無し	30 μ m	25 μ m	20 μ m	10 kgf/cm ²	15
比較例1	基材14	基材14	無し	—	—	—	—	0.2
	基材15	基材14	有り	—	—	—	—	0.5
	電極16	基材14	有り	30 μ m	—	—	—	1.8
	燃料電池17	基材14	有り	30 μ m	25 μ m	20 μ m	—	2.8
	燃料電池18	基材14	有り	30 μ m	25 μ m	20 μ m	10 kgf/cm ²	3.0
比較例2	電極19	基材6	有り	60 μ m	—	—	—	25
	燃料電池20	基材6	有り	60 μ m	25 μ m	20 μ m	—	26
	燃料電池21	基材6	有り	60 μ m	25 μ m	20 μ m	10 kgf/cm ²	26
比較例3	燃料電池22	基材6	有り	30 μ m	25 μ m	40 μ m	—	16
	燃料電池23	基材6	有り	30 μ m	25 μ m	40 μ m	10 kgf/cm ²	16
比較例4	燃料電池24	基材6	有り	30 μ m	53 μ m	20 μ m	—	50
	燃料電池25	基材6	有り	30 μ m	53 μ m	20 μ m	10 kgf/cm ²	50
比較例5	燃料電池26	基材6	有り	30 μ m	25 μ m	20 μ m	25 kgf/cm ²	2.2

【0038】

表1で示す通り、実施例1、2で作製した基材は比較例1で作製した従来の基材に対し、高い抵抗値を示した。これは、燃料電池として用いた場合、微小ショートを低減できることを示唆しており、如いては高い信頼性であることがいえる。経糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔Xに対し、組織点の厚みYが $1.4 \leq X/Y \leq 3.5$ を満たす基材では、面方向に垂直方向で弾性力が向上し、ある圧力で両面から締結されても、表面の凹凸が緩和され、高分子電解質膜への炭

素繊維の突き刺さりが緩和されていると考えられる。逆に、比較例で作製した従来の基材のように、面方向に垂直方向に弾性力が無い基材では、高分子電解質膜へ炭素繊維が突き刺さってしまい微小ショートを招き、抵抗値が低下した。また、カーボクロスの表面を撥水処理したもの、さらに、その表面へ撥水層を設けたものも微小ショート対策の効果が確認できた。

【 0 0 3 9 】

信頼性評価試験としては、実施例 1 から 3 および比較例 1 から 5 で作製した燃料電池 5、10、13、18、21、23、25 および 26 を用いて、燃料電池の単セル耐久性試験を行った。

【 0 0 4 0 】

燃料極に純水素ガスを、空気極に空気をそれぞれ供給し、電池温度を 75℃、燃料ガス利用率を 75%、空気利用率（以下 U_o と略。）を 40%、電流密度を 0.2 A/cm^2 とし、ガス加湿はそれぞれ燃料ガスを 75℃、空気を 75℃のバブラーをそれぞれ通して供給し、水素－空気燃料電池として起動、停止を繰り返す。この信頼性評価試験の 1 サイクル目の電流密度 0.2 A/cm^2 運転時の電池電圧と 1000 サイクル後の電流密度 0.2 A/cm^2 運転時の電池電圧を表 2 に示す。

【 0 0 4 1 】

【表 2】

	名称	電池電圧 [mV]	
		1 サイクル目	1000 サイクル目
実施例 1	燃料電池 5	780	778
実施例 2	燃料電池 10	782	781
実施例 3	燃料電池 13	777	769
比較例 1	燃料電池 18	762	651
比較例 2	燃料電池 21	685	673
比較例 3	燃料電池 23	731	720
比較例 4	燃料電池 25	656	648
比較例 5	燃料電池 26	768	662

【 0 0 4 2 】

この結果からも分かる通り、本発明の通り作製した経糸と緯糸が交差する組織

点の隣り合う間隔 X に対し、組織点の厚み Y が $1.4 \leq X/Y \leq 3.5$ を満たす基材は、比較例1で作製した従来品に対し良好な結果となった。燃料電池は発電のための燃料として外部から主にガスを供給するため、その高いシール性が重要である。そのため、ガス漏れを防ぐために締結圧力を掛かることが必要であり、電極の両面から高分子電解質膜を中心に外面から高分子電解質膜に向かって圧力が掛かっているため、ガス拡散電極基材を構成している炭素繊維が薄膜で構成されている高分子電解質膜へ突き刺さり微小ショートを引き起こしてしまう。内部ショートを起こしている燃料電池は、初期性能から低下し、時間経過と共にそのショート部分が拡大するため、電圧低下を招いている。また、発電のための連続運転をしている場合は、高分子電解質膜は常に水分過飽和状態に置かれるため、向かい合うガス拡散電極基材となるカーボクロスは高分子電解質膜の膨張により距離が離れるが、運転停止時は高分子電解質は乾燥するため収縮し、極間距離は小さくなる。そのため、運転、停止を繰り返すことで、ガス拡散電極基材の炭素繊維が徐々に高分子電解質膜へ突き刺さり、徐々に微小ショートが拡大してしまう。

【0043】

このように、本発明の基材、電極および燃料電池のようにガス拡散電極基材であるカーボクロスの構成は、経糸と緯糸が交差する組織点の隣り合う間隔 X に対し、組織点の厚み Y が $1.4 \leq X/Y \leq 3.5$ を満たし、かつ、経糸の高さ A 、幅 B と緯糸の高さ C 、幅 D が $0.1 < A/B \leq 0.4$ かつ $0.1 < C/D \leq 0.4$ を満たし、さらには、組織点の隣り合う間隔 X と経糸の幅 B および緯糸の幅 D が $1.1 \leq X/B < 3.0$ かつ $1.1 \leq X/D < 3.0$ を満たすことや、緯糸の高さ C 、幅 D が $0.1 < C/D \leq 0.3$ を満たすことで、締結されて運転される際、炭素繊維の高分子電解質膜への突き刺しを緩和することが可能となり、微小ショートを抑制でき、信頼性の高い燃料電池を提供することが可能となる。

【0044】

また、微小ショートを抑制する方法として、カーボクロスの表面を撥水化处理したものも効果は高く、また、さらに撥水層を設けることが高分子電解質膜への炭素繊維の突き刺さりによる微小ショートを抑制するため、好ましいことが言

える。しかし、逆に、微小ショート抑制のため、カーボンの表面撥水処理量を過剰に増やしてしまうことや、撥水層を $50\mu\text{m}$ 以上に厚くしてしまうことや、さらには、触媒層を $30\mu\text{m}$ 以上に厚くすることや、高分子電解質膜を $50\mu\text{m}$ 以上に厚くしてしまうことは、微小ショートの抑制には効果が高いが、抵抗増大につながり、放電性能を低下させてしまうため、必ずしも製品として有効とは成らない。ガス拡散電極に要求される集電とガス透過および水分透過部分も十分確保することができているため、高い放電性能も確保されている。

【0045】

燃料電池は通常、複数の単電池を直列または並列に接続して用いられる。したがって、単電池でのフラッディングは燃料電池スタックの性能に大きく影響する。とくに、直列に接続された場合には、最も特性の低い単電池の限界電流値が燃料電池スタック全体の限界電流値となってしまうため、最も低い単電池の性能が燃料電池スタック全体の性能の限界値となる。つまり、単電池での信頼性を向上させることは今後の重要な課題である。

【0046】

なお、本実施例において燃料の一例として、水素と空気を用いたが、水素は改質水素として炭酸ガスや窒素、一酸化炭素などの不純物を含む燃料においても同様の結果が得られ、水素の代わりにメタノール、エタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料およびその混合物を用いても同様の結果が得られた。また、液体燃料はあらかじめ蒸発させ、蒸気として供給してもよい。

【0047】

さらに、本発明の燃料電池の構成は、実施例に示した構成に限定されるものではなく、種類の構成でも効果があつた。

【0048】

さらに、本発明の固体高分子型電解質と電極との接合体を用いて、酸素、オゾン、水素などのガス発生機やガス精製機および酸素センサ、アルコールセンサなどの各種ガスセンサへの応用にも効果がある。

【0049】

【発明の効果】

以上、実施例の説明から明らかなように、本発明による基材、電極および燃料電池を用いることで、高い放電性能をもち、かつ、微小ショートを抑制した信頼性の高い燃料電池を実現することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

基材の断面を示した概略図

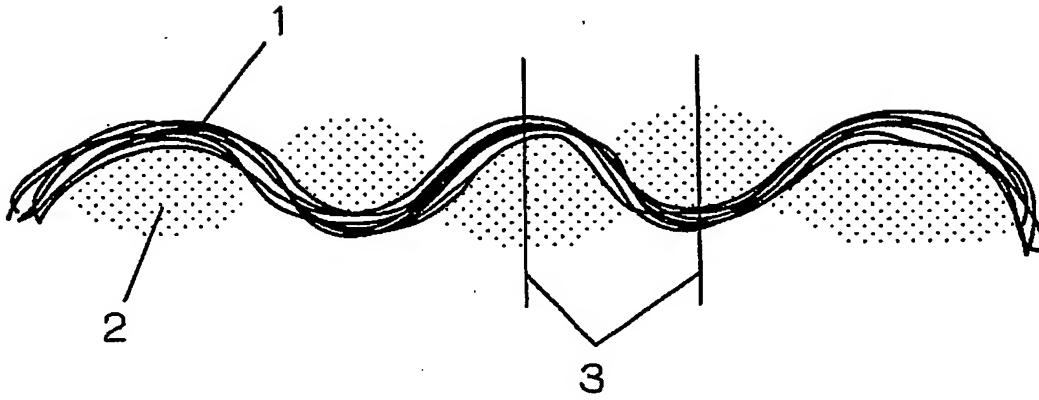
【符号の説明】

- 1 経糸
- 2 緯糸
- 3 組織点

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子形燃料電池のガス拡散電極基材に炭素繊維織布を用いた場合、高分子電解質膜へ繊維が突き刺さり、微小ショートを引き起こし、性能低下を招いている。

【解決手段】 ガス拡散電極基材に用いる炭素繊維織布の織り方および燃料電池電極の構成を最適化することで微小ショートを防止する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名

松下電器産業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.